Ueber Derivate
des
Phenheptamethylens
(Phencycloheptans).

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt am 3. Dezember 1901
von

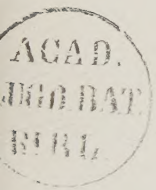
Karl von Fischer
aus Neuulm.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr 1
1902

Ueber Derivate
des
Phenheptamethylens
(Phencycloheptans).

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt am 3. Dezember 1901
von

Karl von Fischer
aus Neuulm.



München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1902.

Herrn Finanzamtmann K. Bundschuh
in Freundschaft gewidmet.

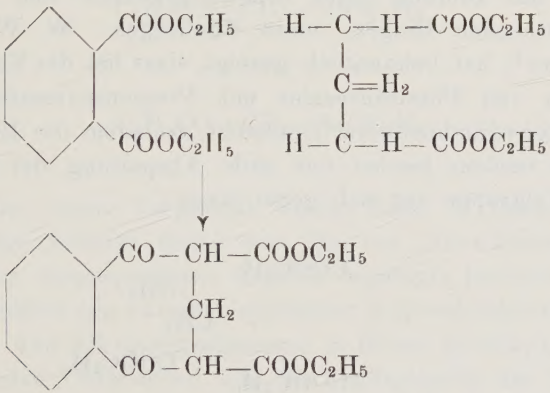
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548325_0073

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. W. Dieckmann, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger und anregender Leitung nachsehende Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureester und Glutarsäureester mit Natrium oder Natriumalkoholat erhielt Dieckmann[1]) den symmetrischen Phtalylglutarsäureäthylester von folgender Konstitution:



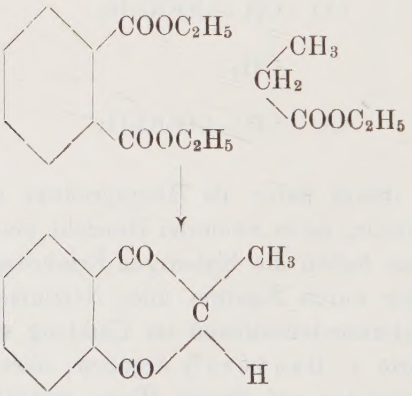
Dass dieser Ester als Hauptprodukt der Reaktion erhalten wurde, ist in zweierlei Hinsicht bemerkenswert:

Erstens haben die bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der durch Natrium oder Natriumalkoholat bewirkten Esterkondensationen im Einklang mit der Spannungstheorie v. Baeyers[2]) ergeben, dass die Bildung von Siebenringen auf diesem Wege bedeutend schwie-

1) Ber. 32, 2227 ff.
2) Ber. 18, 2277; Ber. 23, 1274.

riger stattfindet als diejenige von Fünf- und Sechsringen; es sei z. B. erinnert an die von Dieckmann[1]) ausgeführte, durch Natrium bewirkte Kondensation des Korksäureesters zu β-Ketoheptamethylencarbonsäurester, der nur in geringer Ausbeute erhalten wurde, während die aus Adipin- und Pimelinsäureester entstehenden β-Ketopenta- und β-Ketohexamethylencarbonsäureester in einer Ausbeute von mehr als 60 % der Theorie gewonnen wurden.

Zweitens war bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester die Möglichkeit eines anderen Verlaufs der Reaktion vorhanden, nämlich die Möglichkeit der Bildung eines erfahrungsgemäss sich leicht schliessenden Ringes, eines Fünfringes. W. Wislicenus[2]) hat bekanntlich gezeigt, dass bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Propionsäureester ein Diketohydrindenderivat[3]) entsteht, trotzdem die Bildung eines solchen hierbei nur unter Abspaltung der Karbäthoxylgruppe vor sich gehen kann:



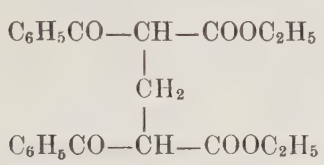
1) Ann. 317, 27.

2) Ann. 252, 72.

3) Anm. Nach demnächst zu veröffentlichenden Untersuchungen von Herrn Privatdozenten Dr. W. Dieckmann und mir ist

Die Bildung des an einem Benzolring haftenden Siebenrings findet demnach leichter statt als die Bildung eines Diketohydrindenderivates, wenn letzteres nur entstehen kann unter Abspaltung der Karbäthoxylgruppe. Möglicherweise ist der Benzolring hiebei von wesentlichem Einfluss, es ist das jedoch eine Frage, über welche, bevor nicht weitere einschlägige Versuche über diesen Punkt angestellt sind, keine Entscheidung gegeben werden kann.

Das acyklische Analogon des Phtalylglutarsäureesters ist der Dibenzoylglutarsäureester:



Bei einem Vergleiche beider Ester in Beziehung auf ihre Acidität findet man die von Dieckmann[1]) darüber ausgesprochene Ansicht bestätigt; letzterer hat bekanntlich den zwischen cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern und Alkylacetessigestern in dieser Beziehung bestehenden Unterschied auf die Begünstigung der Enolform durch cyklische Struktur und die dadurch bedingte Spannung zurückzuführen versucht. Man findet dementsprechend, dass Phtalylglutarsäureester sich in der berechneten Menge wässrigen Alkalis löst und eine intensive Eisenchloridreaktion zeigt, während Dibenzoylglutarsäureester diese Eigenschaften nicht aufweist; bei

---

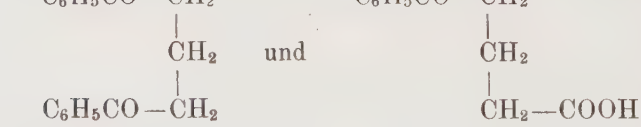
auch der bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Sebacinsäureester als Hauptprodukt entstehende Körper ein Diketohydrindenderivat.

1) Ann. 317, 27.

letzterem scheint also die Ketoform beständig zu sein, während ersterer leicht in die Enolform übergeht.

Besonders bemerkenswert ist die Empfindlichkeit des Phtalylglutarsäureesters gegenüber Alkali, durch dessen Einwirkung er leicht und glatt gespalten wird unter Bildung eines Diketohydrindenderivates.

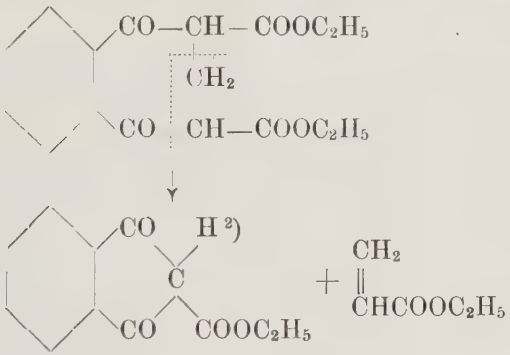
Diese Spaltung trat nicht bloss ein bei einem in der üblichen Weise in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Natriumverbindung des Esters ausgeführten Alkylierungsversuch derselben, dessen Resultat deshalb ein negatives war, sondern sie fand sich auch wieder, als an Stelle der alkoholischen Lösung des Esters eine Benzollösung desselben mit Natrium erhitzt wurde. In beiden Fällen schied sich ein gelb gefärbtes Alkalisalz aus, dessen Zerlegung durch Säure zu einem Körper führte, der nicht mehr die Eigenschaften des Phtalglutarsäureesters zeigte, der sich insbesondere von ihm durch Löslichkeit in Soda unterschied. Dieses Alkalisalz erwies sich als identisch mit dem von W. Wislicenus[1]) beschriebenen, aus Phtalsäureester und Essigester darstellbaren Natriumdiketohydrindencarbonsäureester. Der Uebergang des Phtalylglutarsäureesters in Diketohydrindenderivat erfolgt so leicht, dass die nach Analogie mit der Spaltung des Dibenzoylglutarsäureesters zu erwartenden normalen Spaltungsprodukte nicht gefasst werden konnten. Während dieser durch Erwärmen mit Alkali nach J. Wislicenus[2]) zu den durch Keton- oder Säurespaltung entstehenden Produkten:



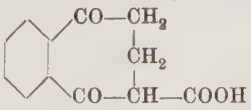
1) Ann. 246, 347.
2) Ann. 302, 217.

führt, waren die nach Analogie damit bei der Einwirkung wässrigen Alkalis auf Phtalylglutarsäureester zu erwartenden Verbindungen nicht nachweisbar, vielmehr wurde selbst bei der Einwirkung von kaltem wässrigen Alkali als ausschliessliches oder doch weitaus überwiegendes Spaltungsprodukt dasselbe Diketohydrindenderivat erhalten. Nach diesem Resultate ist es wahrscheinlich, dass die bei der Kondensation der Ester erhaltenen, in Soda mit rotgelber Farbe löslichen Nebenprodukte wenigstens zum Teil [1]) aus Diketohydrindenderivaten bestehen.

Die Spaltung, welche Phtalylglutarsäureester durch Alkali erleidet, lässt sich in folgender Weise formulieren:



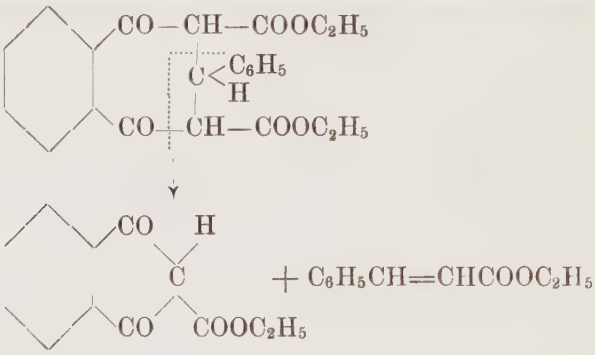
1) Anm. Nach einer Privatmitteilung ist es Herrn Privatdozenten Dr. W. Dieckmann gelungen, aus diesem Nebenprodukte einen krystallisierenden Körper zu isolieren, dem sehr wahrscheinlich — die geringe zu Gebote stehende Menge reichte für eine jeden Zweifel ausschliessende Untersuchung nicht aus — die Konstitution einer Phendiketoheptamethylencarbonsäure zukommt:



Diese Verbindung zeichnet sich durch eine für eine β-Ketoncarbonsäure merkwürdig grosse Beständigkeit aus.

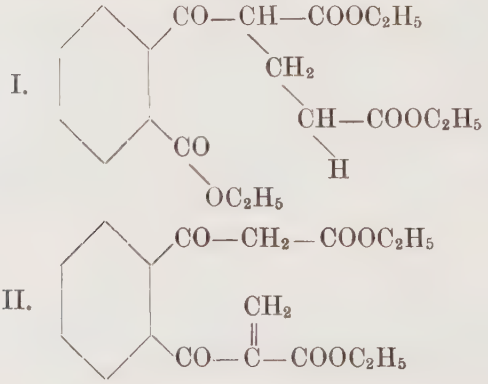
2) Vgl. für die Enolformel A. Hantzsch, Ber. 35, 234.

Die Bildung von Akrylsäureester als zweites Produkt der Reaktion konnte zwar nicht direkt bewiesen werden, aber da der für letzteren Ester charakteristische Geruch wahrgenommen wurde und nach einer Privatmitteilung des Herrn Privatdocenten Dr. W. Dieckmann der β-Phenylphtalylglutarsäureester eine analoge Spaltung unter Bildung von Zimmtsäureester erleidet:

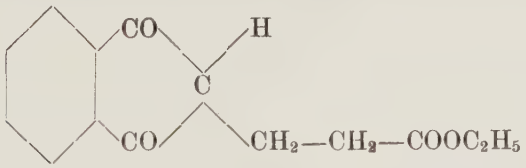


so kann darüber wohl kein Zweifel bestehen.

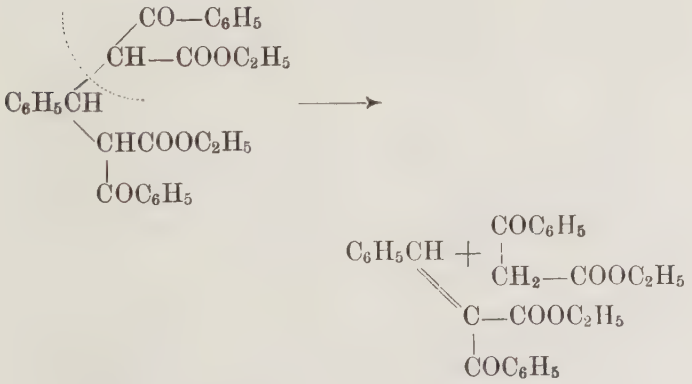
In welcher Weise geht nun diese Spaltung vor sich? Es sind zwei Möglichkeiten vorhanden: je nachdem die Spaltung an der CO-Gruppe oder an der CH_2-Gruppe stattfindet, wird die erste oder die zweite der folgenden Verbindungen als Zwischenprodukt auftreten:



Für den ersten Fall würde zwar die von Dieckmann[1]) beobachtete, durch Natriumalkoholat bewirkte Umkehrung der Acetessigestercondensation sprechen, aber es wäre nicht einzusehen, weshalb dann nicht die Reaktion in Analogie mit der von W. Wislicenus bei der Kondensation von Phtalsäureester mit Propionsäureester beobachteten oben erwähnten Reaktion unter Bildung des folgenden Diketohydrindenderivates verläuft:



Bedeutend wahrscheinlicher ist daher der zweite Fall; ja es kann sogar im Hinblick auf die von Vorländer und Wilke[2]) gemachte Beobachtung der unter der Einwirkung von Kali stattfindenden Spaltung des Benzalbisbenzoylessigesters in Benzalmonobenzoylessigester und Benzoylessigester:

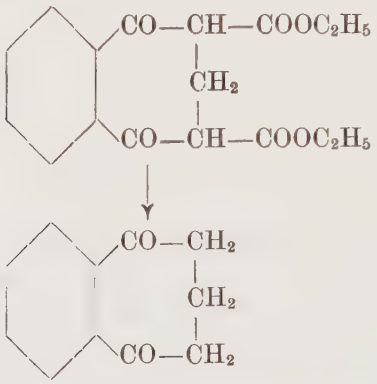


1) Ber. 33, 2670.

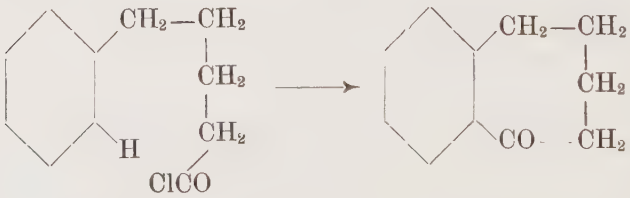
2) F. Wilke, Dissert., Halle 1900; Ber. 33, 3185.

als sicher angesehen werden, dass die Spaltung an der CH_2-Gruppe erfolgt.[1])

Phtalylglutarsäureester erleidet nach Dieckmann[2]) in Analogie mit den Estern der Fettreihe und anderen cyklischen β-Ketoncarbonsäureestern beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Ketonspaltung unter Bildung von Phen-1,5-diketoheptamethylen:



Kipping[3]) ist es auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Phenylvaleriansäurechlorid, gelungen, das Phenoketoheptamethylen darzustellen:



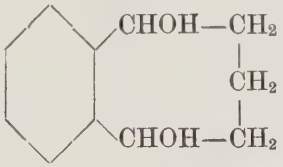
1) Vgl. für ähnliche Esterspaltungen: Guthzeit, Journ. f. pr. Ch. 54, 359; 58, 432.

2) Ber. 32, 2227 ff.

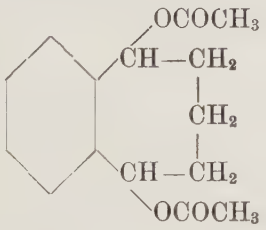
3) Proceedings Chem. Soc. 15, 173/174, 24/6. oder Centralblatt 1899, II, 250.

er hat dasselbe vor kurzer Zeit in das Oxim[1]) und Semicarbazon[2]) übergeführt.

Das Phen-1,5-Diketoheptamethylen wurde nun mit Hilfe des von J. Wislicenus[3]) für die Reduktion von Ketonen und Ketoncarbonsäureestern empfohlenen Aluminiumamalgams reduziert zu Phen-1,5-dioxyheptamethylen:



Zu seiner Charakterisierung diente das aus diesem durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid darstellbare Diacetylprodukt:



Das erstere wurde oft nicht krystallisiert erhalten, offenbar entstehen, wie dies von v. Baeyer[4]) schon beim Chinit beobachtet wurde, cis- und transform neben einander; dieselbe Wahrnehmung wurde bei dem aus Phen-

---

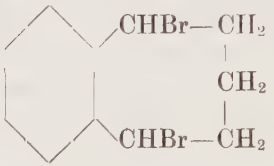
1) Proceedings Chem. Soc. 17, 68. 13/4 [10/4] oder Centralblatt 1901, I, 1043.

2) J. Chem. Soc. London 79, 602—10. 2/5 Nottingham University College oder Centralblatt 1901, I, 1200.

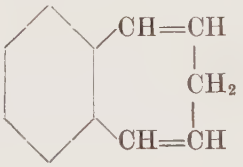
3) Journ. f. pr. Ch. 54, 60.

4) Ann. 278, 90.

1,5-dioxyheptamethylen durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig in der Kälte dargestellten Dibromid, dem Phen-1,5-dibromheptamethylen, gemacht:

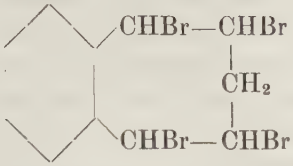


Von den zwei Wegen, die zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff führen konnten, demjenigen der Wasserabspaltung aus dem Alkohol und demjenigen der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid, wurde der letztere als der zuverlässigere eingeschlagen; er führte auch zu dem wohl am besten als „Phen-1,5-cykloheptadien“ zu bezeichnenden Körper von folgender Konstitution:

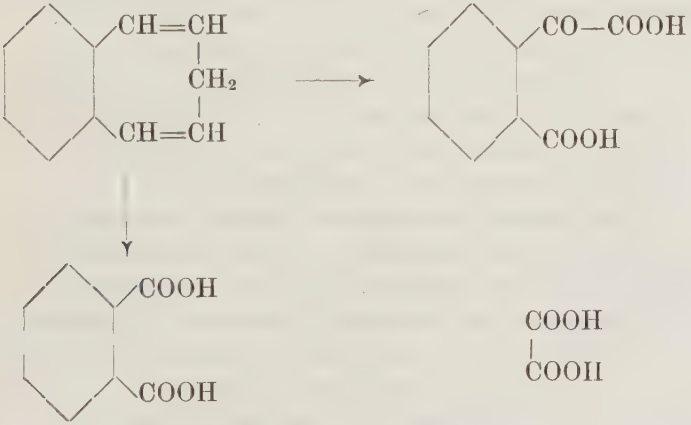


Zum Beweise seiner Konstitution dienten folgende Reaktionen: Wenn der Prozess der Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid normal verlaufen war, so musste es möglich sein, den Kohlenwasserstoff wieder in das Dibromid zurück zu verwandeln. Die Ausführung dieses Versuches war von dem gewünschten Erfolge begleitet: Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf den Kohlenwasserstoff bildete sich das Phen-1,5-Dibromheptamethylen zurück. Andererseits entstand beim Versetzen der Chloroformlösung desselben mit

Brom in Chloroformlösung unter Addition von vier Atomen Brom das Phen-1,2,4,5-tetrabromcycloheptan:



Alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkte auf den Kohlenwasserstoff ein unter Bildung von Phtalonsäure, Phtalsäure und Oxalsäure:



Die von Marckwald[1]) festgestellte Thatsache, dass die zwischen Doppelbindung und Phenyl stehende CH_2gruppe sehr reaktionsfähig und mit Aldehyden kondensierbar ist und die von demselben für diese Kondensierbarkeit aufgestellte Theorie, dass die doppelte Bindung ebenso wie die COgruppe die Wasserstoffatome benachbarter Alkyle beweglich mache, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass sich die gleiche Kondensierbarkeit beim Phencycloheptadien wiederfinden werde und war Hauptanlass, diesen Kohlenwasserstoff zu untersuchen. In-

1) Ann. 279, 9; Ber. 28, 1501; Ber. 33, 1504.

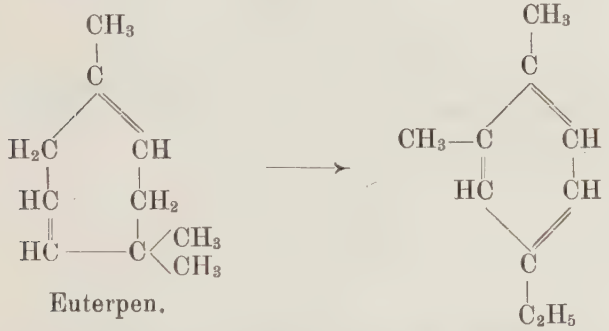
zwischen ist von Thiele[1]) die Richtigkeit der Marckwald'schen Ansichten an verschiedenen Beispielen, insbesondere am leicht zugänglichen Cyklopentadien, Inden und Fluoren bewiesen und gezeigt worden, dass in der Regel Kohlenwasserstoffe mit der Atomgruppe C=C—CH_2—C=C eine solche Kondensationsfähigkeit aufweisen. Ueberraschend war es daher, dass wiederholt beim Phencykloheptadien in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, dass eine Kondensierbarkeit mit Oxalester sich bei ihm nicht wiederfindet. Worauf diese Ausnahmestellung beruht, ist nicht festgestellt worden, bemerkenswert ist aber, dass nach Thiele[2]) auch das Tropiliden, das als Cykloheptatrien gleichsam die Grundsubstanz des Phencykloheptadiens darstellt, sich als nicht kondensierbar erwies. Vermutlich lassen sich diese Erscheinungen auf die gleichen vielleicht räumlichen Verhältnisse zurückführen.

Von den mit ihm isomeren Methylnaphtalinen, die fast die gleichen Siedepunkte wie das Phencykloheptadien besitzen, unterscheidet sich der Kohlenwasserstoff durch sein Verhalten gegenüber Pikrinsäure, mit welcher er im Gegensatz zu diesen keine Verbindung eingeht.

Leider mussten aus Mangel an Material und im Hinblick auf die schwere Zugänglichkeit desselben ursprünglich geplante Versuche über Uebergänge vom Phencykloheptadien zu Naphtalinderivaten unterbleiben. Für solche Ueberführung hätten sich folgende zwei Wege geboten: Einerseits wäre nach der von Merling[3]) beobachteten Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure bei der Oxydation von Tropiliden mit Chromsäure nach analoger Reaktion die Bildung von Naphtalinaldehyd resp. Naphtoesäure zu erwarten gewesen, andererseits

1) Ber. 33, 666, 851, 3395. Ber. 34, 68.
2) Ann. 319, 226.
3) Ber. 24, 3122.

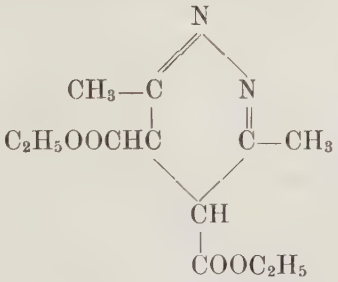
hätte durch erschöpfende Bromierung und nachfolgende Reduktion ein Methylnaphtalin entstehen sollen, dessen Bildung der von v. Baeyer und Villiger[1]) ausgeführten Ueberführung des Euterpens (Methyl-gem-dimethylcykloheptadiens) in Dimethyläthylbenzol entsprochen hätte:



Euterpen.

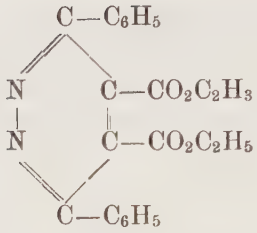
Es wurden noch einige Versuche angestellt über das Verhalten des Phtalylglutarsäureesters gegenüber Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

Curtius[2]) hatte bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Diacetbernsteinsäureester ein Pyridazinderivat erhalten:

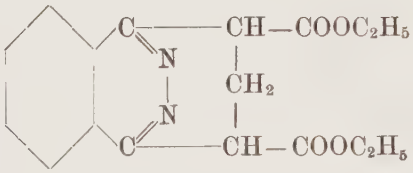


ebenso Paal[3]) beim Dibenzoylmaleinsäureester:

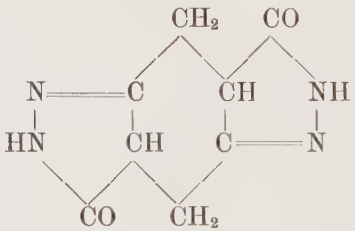
1) Ber. 31, 2076.
2) Journ. f. pr. Ch. 50, 519.
3) Ber. 33, 3788.



Analoger Reaktionsverlauf würde bei Phtalylglutarsäureester unter Bildung einer =N—N= Brücke zu folgender Verbindung führen:



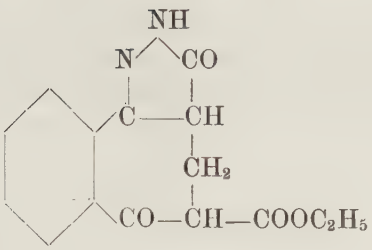
In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben jedoch in Analogie mit Succinylobernsteinsäureester der nach Rothenburg[1]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat in ein Pyrazolonderivat übergeht:



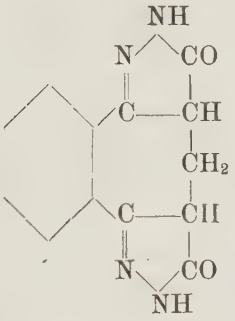
je nach der Anwendung von einem oder zwei Molekülen Hydrazinhydrat ein Mono- resp. Dipyrazolon:

---

1) Ber. 27, 472.



und

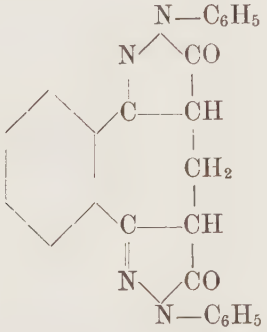


Der Ester verhält sich in dieser Beziehung analog wie die β-Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe und namentlich wie die der Hexamethylenreihe. Die letzteren werden nach Dieckmann[1]) schnell und glatt wie Phtalylglutarsäureester durch Hydrazinhydrat in Pyrazolonderivate übergeführt, während die Ester der Pentamethylenreihe langsamer und weniger glatt damit reagieren.

Auch bei dem Phen-1,5-Diketoheptamethylen, dessen Konstitution nicht gleichzeitig Gelegenheit bietet zur Pyrazolonringbildung und bei dem daher ein solcher unter Schlagen dieser =N—N=Brücke eintretender Ringschlus eher zu erwarten war, konnte dieser nicht beobachtet werden. Da die Zusammensetzung des durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Diketon erhaltenen Produktes auf keines der möglichen einfachen

1) Ann. 317, 27 ff.

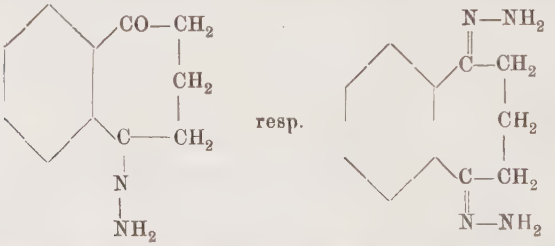
Reaktionsprodukte [1]) stimmte, wurde die Reaktion nicht weiter verfolgt. Mit Phenylhydrazin reagierte Phtalylglutarsäurecester ebenso wie β-Ketohexamethylencarbonsäureester, nämlich unter Bildung eines Dipyrazolonderivates:



Das intermediär entstehende Diphenylhydrazon konnte nicht gefasst werden.

---

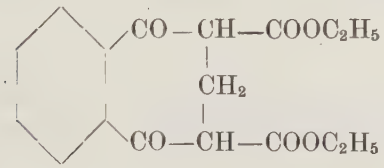
1) Anm.: Hydrazinhydrat konnte auf Phen-1,5-Diketoheptamethylen auch in der Weise einwirken, dass eine COgruppe des letzteren mit einem oder jede COgruppe mit je einem Molekül Hydrazinhydrat reagierte, es würde dies also zu folgenden Verbindungen führen:



Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab jedoch auch auf keines von diesen zu erwartenden Reaktionsprodukten stimmende Zahlen.

Experimenteller Teil.

Darstellung von symmetrischem Phtalylglutarsäureäthylester.



Hinsichtlich der Darstellung des Esters haben sich einige Abweichungen von der von Dieckmann[1]) gegebenen Vorschrift als zweckmässig erwiesen:

An Stelle des früher angewendeten Natriumdrahtes benützt man besser ein Gemisch von fein verteiltem Natriumalkoholat und Natrium, wie man es erhält, wenn man zu mit absolutem Aether bedeckten Natriumstücken oder besser Natriumdraht[2]) die berechnete Menge absoluten Alkohols zugiesst und 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen lässt.

1) Ber. 32, 2230.
2) Stobbe, Ann. 308, 89 Anm.

Ein längeres als einstündiges Erhitzen des Gemisches der beiden Ester mit Natrium resp. Natriumalkoholat auf 120—130° bei absteigendem Kühler erwies sich als nicht ratsam.

Die Ausbeuten waren bei Verarbeitung grösserer Mengen eher etwas besser.

Bei der Isolierung des Esters aus dem rohen Kondensationsprodukt durch Ausziehen der ätherischen Lösung desselben mit Alkali ist im Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit des Esters auf gute Kühlung und möglichst schnelle Wiederabscheidung des Esters aus der alkalischen Lösung zu achten.

Kupferverbindung des Phtalylglutarsäureesters:

$C_{17}H_{17}O_6—Cu—O_6H_{17}C_{17}$.

[1]) Beim Schütteln der ätherischen Lösung des Esters mit wässriger Kupferacetatlösung scheidet sich fast momentan die Kupferverbindung desselben ab; das lichtgrüne Salz wurde abfiltriert und mit etwas Alkohol und Aether gewaschen.

Es ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, schmilzt bei 250° unter Braunfärbung; durch verdünnte Schwefelsäure wird es zersetzt unter Rückbildung von symmetrischem Phtalylglutarsäureester.

Zur Kupferbestimmung wurde der vacuumtrockne Körper mit Salpetersäure abgeraucht und dann geglüht:

0,2438 g Substanz gaben 0,0286 g CuO.

Berechnet auf $C_{34}H_{34}O_{12}Cu$:	Gefunden:
Cu = 9,04 %	Cu = 9,35 %

1) Dieckmann, Ber. 32, 2231.

Ueberführung des Phtalylglutarsäureesters in Natriumdiketohydrindencarbonsäureester, Diketohydrindencarbonsäureester und α-γ-Diketohydrinden.

A. Einwirkung von Natrium auf die Benzollösung des Phtalylglutarsäureesters.

I. Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.

3 g Ester wurden in trockenem Benzol gelöst und mit der berechneten Menge (zwei Atome) Natriumdraht am Rückflusskühler im Oelbade zum Sieden erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübte sich unter allmählichem Verbrauch des Natriums und unter Abscheidung eines gelben Körpers; nach ca. zwölfstündigem Erhitzen war die Abscheidung eine vollständige. Der Körper wurde abfiltriert, mit etwas Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert.

Er erwies sich als identisch mit dem von W. Wislicenus[1]) beschriebenen Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.

Die Ausbeute war quantitativ.

Analyse:

I. 0,1245 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,2541 g CO_2 und 0,0453 g H_2O.

0,1757 g gaben 0,0488 g Na_2SO_4:

Berechnet auf $C_{12}H_9O_4Na + H_2O$:	Gefunden:
C = 55,81 %	C = 55,67 %
H = 4,26 „	H = 4,07 „
Na = 8,91 „	Na = 9,01 „

II. 0,1061 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,2321 g CO_2 und 0,0317 g H_2O.

1) Ann. 246, 350 ff.; Ann. 252, 73 u. 86.

0,1938 g Substanz gaben 0,0564 g Na_2SO_4.

Berechnet auf $C_{12}H_9O_4Na$:	Gefunden:
C = 60,00 %	C = 59,67 %
H = 3,75 „	H = 3,34 „
Na = 9,58 „	Na = 9,44 „

II. Diketohydrindencarbonsäureester.

Die reine Natriumverbindung wurde in Wasser gelöst, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure von dem ausgeschiedenen gelben Körper abfiltriert und derselbe mit Wasser gewaschen.

Seine Eigenschaften glichen denjenigen des Diketohydrindencarbonsäureesters:

In seiner alkoholischen Lösung erzeugte Eisenchlorid intensive Rotfärbung; sein Schmelzpunkt lag bei 75—78°; er löste sich sehr leicht in Alkali und Soda; verband sich mit Phenylhydrazin, beim Erwärmen mit Schwefelsäure trat unter Kohlendioxydentwicklung Zersetzung ein.

Analyse:

0,1642 g Substanz gaben 0,3938 g CO_2 und 0,0670 g H_2O.

Berechnet auf $C_{12}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C = 66,06 %	C = 66,55 %
H = 4,59 „	H = 4,65 „

III. α-γ-Diketohydrinden.

Als der obige gelbe Körper mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade ½ Stunde lang erwärmt wurde, trat zunächst unter Kohlendioxydentwicklung Lösung ein; beim Abkühlen schied sich ein neuer Körper in feinen Nädelchen ab, der aus Ligroin umkrystallisiert werden konnte.

Er hatte die Eigenschaften des α-γ-Diketohydrindens: Schmelzpunkt 129—131° unter Zersetzung, Löslich-

keit in Soda und Alkali mit intensiv gelber Farbe, beim Kochen mit Säuren Uebergang in ein unlösliches Produkt, Rotfärbung der Filter, durch welche die Ligroinlösung des Körpers filtriert wurde; aus seiner Lösung in Natronlauge, die mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, schied sich ein gelbliches Pulver ab, das sich aus Eisessig umkrystallisieren liess, in Alkali mit zarter Rosafarbe löslich war und den Schmelzpunkt 197—198° des Isonitrosodiketohydrindens zeigte. Die Analyse ergab auf α-γ-Diketohydrinden stimmende Zahlen:

0,1541 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,4168 g CO_2 und 0,0580 g H_2O.

Berechnet auf $C_9H_6O_2$:	Gefunden:
C = 73,97 %	C = 73,78 %
H = 4,29 „	H = 4,22 „

B. Einwirkung von Natriumalkoholatlösung auf Phtalylglutarsäureester.

Zu einer Lösung von 0,22 g Natrium in absolutem Alkohol wurde die berechnete Menge Phtalylglutarsäureester von 3 g (1 Molekül Ester auf 1 Atom Natrium) gegeben; beim Erhitzen am Rückflusskühler, das ½ bis 1 Stunde lang fortgesetzt wurde, trat zunächst Lösung ein, bald aber bildete sich ein dicker gelber Niederschlag, der nach dem Abkühlen abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert wurde.[1])

Ein kleiner Teil dieser Natriumverbindung wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt.

Der ausgeschiedene Körper zeigte wieder den Schmelzpunkt des Diketohydrindencarbonsäureesters von

1) Anm.: Aus dem Filtrat von der Natriumverbindung schied sich beim Ansäuern ein Oel ab, das nach ca. achttägigem Stehenlassen zu schönen Nadeln von Diketohydrinden erstarrte.

75—78° und gab intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid. Der Rest wurde mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und gab α-γ-Diketohydrinden vom Schmelzpunkt 129—131°, welches zu weiterer Identifizierung in das Isonitrosodiketohydrinden übergeführt wurde.

Analyse:

0,1775 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,4822 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet auf $C_9H_6O_2$:	Gefunden:
C = 73,97 %	C = 74,10 %
H = 4,29 „	H = 4,37 „

Die Anwendung von zwei Atomen Natrium statt einem hatte auf das Resultat nur insofern Einfluss, als die sonst nahezu quantitative Ausbeute dadurch beeinträchtigt wurde.

Bedeutend langsamer wirkt Natriumalkoholatlösung bei gewöhnlicher Temperatur auf den Ester ein. Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung des Esters wurde mit der berechneten Menge (zwei Moleküle) konzentrierter Natriumalkoholatlösung versetzt:

Nach ¼stündigem Stehen: die anfangs gelbe Lösung hat eine gelbrote Farbe angenommen.

Nach 21stündigem Stehen: es wird durch Kohlendioxyd noch eine beträchtliche Menge unveränderten Esters abgeschieden.

Nach 14tägigem Stehen: die letztere ist noch nennenswert und durch starke Eisenchloridreaktion nachweisbar.

Nach 25tägigem Stehen: unveränderter Ester ist nicht mehr nachweisbar.

Durch Zusatz von Wasser wurde die Spaltung derart beschleunigt, dass sie schon nach 17stündigem Stehen eine vollkommne war.

C. Einwirkung von wässrigem Alkali auf Phtalylglutarsäureester.

Ebenso wie Natriumalkoholatlösung wirkt 10procentiges wässriges Alkali auf den Ester ein.

Wurde zu dem Ester etwas mehr als die berechnete Menge (ein oder zwei Moleküle) 10procentiger Natron- oder Kalilauge gegeben und ca. eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, dann trübte sich nach anfänglicher Lösung unter Rotfärbung sehr bald die Flüssigkeit unter Abscheidung eines gelben Körpers, der beim Erkalten noch an Menge zunahm; er wurde in der oben beschriebenen Weise weiter behandelt.

Die Natriumbestimmung lieferte auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester stimmende Zahlen:

0,1495 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0440 g Na_2SO_4.

Berechnet auf $C_{12}H_9O_4Na$:	Gefunden:
Na = 9,58 %	Na = 9,55 %

Die wässrige Lösung der Natriumverbindung gab beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen gelben Körper, der sich bei der Analyse als Diketohydrindencarbonsäureester erwies.

0,1255 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,3034 g CO_2 und 0,0535 g H_2O.

Berechnet auf $C_{12}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C = 66,06 %	C = 65,94 %
H = 4,59 „	H = 4,77 „

Der beim Kochen mit Kalilauge erhaltene Kaliumdiketohydrindencarbonsäureester enthält kein Krystallwasser, da eine Gewichtsabnahme beim Erhitzen auf 120° nicht beobachtet werden konnte, auch lieferte die Analyse auf wasserfreien Ester stimmende Zahlen.

0,1460 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.

0,1780 g bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,0596 g K_2SO_4.

Berechnet auf $C_{12}H_9O_4K$:	Gefunden:
C = 56,25 %	C = 56,82 %
H = 3,51 „	H = 3,43 „
K = 15,23 „	K = 15,03 „

Lässt man eine Lösung von Phtalylglutarsäureester in der berechneten Menge verdünnter (4 %) Alkalilauge (zwei Moleküle) bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so nimmt die anfangs farblose Lösung schnell eine gelbe Farbe an und es tritt Geruch nach Acrylsäureester auf. Schon nach zweistündigem Stehen hat sich ein Niederschlag von Kalium- resp. Natriumdiketohydrindencarbonsäureester gebildet und es wurde durch Kohlendioxyd aus einer Probe nur noch eine geringe Menge unveränderten Esters abgeschieden. Nach ca. siebenstündigem Stehen waren nur mehr durch die Eisenchloridreaktion nachweisbare Spuren unveränderten Esters vorhanden.

D. Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf den Ester.

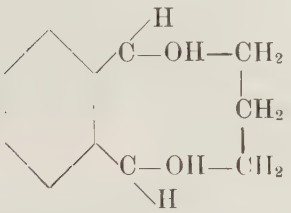
Auch durch methylalkoholisches Kali wird die Spaltung des Esters in Diketohydrindenderivat bereits bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

Bei Anwendung von einem Molekül methylalkoholischen Kalis ist die Spaltung bereits nach 19stündigem Stehen eine vollständige, während bei Anwendung von zwei Molekülen der in beiden Fällen sich nach zweistündigem Stehen aus der anfangs gelben, nach kurzer Zeit rot werdenden Lösung abscheidende Niederschlag auch nach 19stündigem Stehen noch aus der Kaliumverbindung des Phtalylglutarsäureesters besteht.

Durch Wasserzusatz und Erwärmen wird auch hier die Spaltung in sehr kurzer Zeit vervollständigt.

Reduktion des Phen-1,5-diketoheptamethylens:

Phen-1,5-dioxyheptamethylen.



Das aus Phtalylglutarsäureester durch Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure nach der Vorschrift Dieckmann's[1]) dargestellte und aus Ligroin umkrystallierte Diketon wird in der 10—20fachen Menge Aether gelöst, aus Aluminiumgries und ätherischer Quecksilberchloridlösung dargestelltes Aluminiumamalgam im Ueberschuss dazu gegeben, bis zum Siedepunkt des Aethers erwärmt und anfangs Schwefelsäure, später Wasser zutropfen gelassen.

Das Ende der Reduktion erkennt man mit Hilfe von Phenylhydrazin, doch empfiehlt es sich, auch wenn dieses nicht mehr einwirkt, noch einige Zeit mit der Reduktion fortzufahren, ev. neues Aluminiumamalgam hinzuzugeben. Der Prozess dauert, wenn man bei Siedetemperatur des Aethers operiert, ca. einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur entsprechend länger; nach Beendigung desselben wird von dem Aluminiumhydroxyd abfiltriert, der Aether abdestilliert; das zurückbleibende Produkt ist in der Regel nicht krystallisiert, kann aber durch Waschen mit etwas absolutem Aether in fester Form erhalten werden. Die Ausbeute an krystallisiertem

1) Ber. 32, 2231.

Körper, die im besten Falle ca. 50 % betrug, wird anscheinend wesentlich beeinflusst von der Beschaffenheit des aus Aluminiumgries und ätherischer Quecksilberchloridlösung dargestellten Aluminiumamalgams [1]), häufiges Waschen desselben mit Aether ist erforderlich; auch muss das von der ätherischen Lösung des Alkohols abfiltrierte Gemisch von Aluminium, Aluminiumhydroxyd und -sulfat mehrmals sehr gut mit Alkohol-Aether ausgekocht werden.

Statt mit Aluminiumamalgam lässt sich die Reduktion mit beinahe dem gleichen Erfolg mit Natriumamalgam nach dem von v. Baeyer [2]) beim Chinit angegebenen Verfahren in alkoholisch-wässriger Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd ausführen.

Das so erhaltene Reduktionsprodukt ist schwer löslich in Benzol, Aether, Alkohol und Wasser, sehr schwer in Ligroin, ziemlich leicht in Eisessig und Aceton; es lässt sich aus Alkohol umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158—160 °. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder der Sublimation unterworfen erleidet es teilweise Zersetzung; mehrstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure (1 : 1) im Einschmelzrohr auf 120 ° führte zu Verharzung. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig.

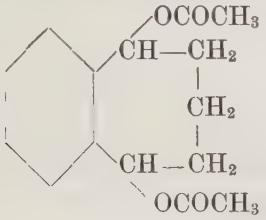
Analyse:

0,2996 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,8126 g CO_2 und 0,2137 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 74,16 %	C = 73,99 %
H = 7,87 „	H = 7,98 „

1) Vgl. Wislicenus, Journ. f. pr. Ch. 54, 60.
2) Ann. 278, 92.

Diacetylverbindung des Phen-1,5-dioxyheptamethylens.



Man kocht den Dioxykörper zwei Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, versetzt dann mit Wasser und lässt längere Zeit stehen, filtriert von dem Körper ab und bringt ihn auf Thon.

Die bei 117—118° schmelzende Diacetylverbindung krystallisiert aus Alkohol, worin sie bedeutend leichter löslich ist als der Dioxykörper, in farblosen Nadeln.

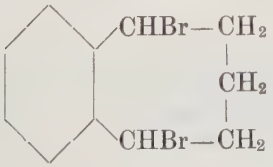
Analyse:

0,2144 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,5387 g CO_2 und 0,1325 g H_2O.

Berechnet auf $C_{15}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C = 68,70 %	C = 68,54 %
H = 6,87 „	H = 6,92 „

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phen-1,5-dioxyheptamethylen:

Phen-1,5-dibromheptamethylen.



In die Lösung des Phen-1,5-dioxyheptamethylens in Eisessig wurde in der Kälte trockner Bromwasserstoff eingeleitet bis zur vollständigen Sättigung; nach 24-stündigem Stehen wurde von dem ausgeschiedenen Körper abfiltriert; das Filtrat blieb noch einige Tage stehen, bis sich nichts mehr ausschied; schliesslich wurde der Bromwasserstoff-Eisessig [1]) im Exsikkator über Natronkalk verdunstet. Das aus den Laugen gewonnene Produkt war meistens ölig, es konnte jedoch in diesem Zustande zu der später beschriebenen Darstellung des Kohlenwasserstoffs verwendet werden. Geht man von unreinem Dioxykörper aus, dann bleibt das Dibromid in der Regel ölig.

Die Ausbeute an krystallisiertem Dibromid betrug 3,3 g.

Der aus Gasolin in farblosen Nadeln krystallisierende Körper schmilzt bei 124—125°, löst sich leicht in Benzol und Aether, schwerer in Ligroin; am Lichte färbt er sich allmählich schwarz und zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Analyse:

0,1754 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,2782 g CO_2 und 0,0601 g H_2O.

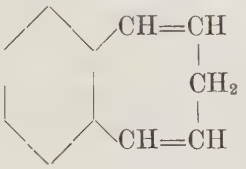
0,1539 g gaben 0,1900 g BrAg.

Berechnet auf $C_{11}H_{12}Br_2$:	Gefunden:
C = 43,42 %	C = 43,27 %
H = 3,95 „	H = 3,83 „
Br = 52,63 „	Br = 52,54 „

1) Anm.: Der Bromwasserstoff wurde nach der von Erdmann (Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Auflage, Seite 301) beschriebenen Methode aus Benzol und Brom bei vorgelegtem mit Eisenbromid und Anthracen beschicktem Rohre dargestellt.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Dibromid:

Phen-1,5-cykloheptadien.



Reines krystallisiertes Dibromid wird mit der zehnfachen Menge Chinolin übergossen, beim Erwärmen tritt Lösung unter Braunfärbung ein; nachdem das Ganze $^1/_4$ Stunde lang am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten wurde, wird langsam so lange abdestilliert, als das Thermometer keine höhere Temperatur als 240° zeigt, resp. das den Kohlenwasserstoff enthaltende Chinolin farblos übergeht. Das Destillat wird zur Entfernung des Chinolins mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und das ungelöst bleibende Oel im kleinen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt. Um den Kohlenwasserstoff gänzlich von Chinolin zu befreien, ist nötig, ihn mehrmals mit Schwefelsäure zu schütteln, schliesslich wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum destilliert.

Die Ausbeute betrug ca. 1 g aus 3 g Dibromid.

Bei Verwendung von rohem nicht krystallisiertem Dibromid wurde ein Kohlenwasserstoff von den gleichen Eigenschaften erhalten.

Der Körper stellt eine farblose, lichtbrechende, naphtalinartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit dar, die bei 40 mm Druck bei 144°, bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 230—231° siedet. Bei längerem Aufbewahren färbt er

sich gelb, er wird in alkoholischer Lösung von Kaliumpermanganat momentan oxydiert, konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit rotgelber Farbe auf, indem sich gleichzeitig ein harziges Produkt abscheidet. Mit Pikrinsäure geht er keine Verbindung ein.

Wiederholt angestellte Versuche, den Kohlenwasserstoff durch Erhitzen des Alkohols mit Schwefelsäure darzustellen, hatten nicht das gewünschte Ergebnis, da zu leicht Verharzung eintrat; vielleicht würde die Anwendung des inzwischen von Zelinsky[1]) angegebenen Verfahrens zur Umwandlung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung von Oxalsäure mehr Erfolg haben.

Analyse:

0,1219 g Substanz gaben 0,4151 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{10}$:	Gefunden:
C = 92,96 %	C = 92,89 %
H = 7,04 „	H = 7,18 „

Der von Thiele[2]) beim Inden mit Erfolg angestellte Versuch seiner Kondensation mit Oxalester wurde hier wiederholt. Zu dem Ende wurde ein Tropfen des Kohlenwasserstoffs mit Natriumalkoholatlösung und Oxalester versetzt, auf Hinzugabe von Diazobenzolsulfosäure trat jedoch nicht die beim Inden beobachtete Rotfärbung, sondern nur eine ganz geringe Gelbfärbung ein; Zusatz von verdünnter Schwefelsäure änderte hieran nichts. Da auch bei Wiederholung des Versuches das gleiche negative Resultat erhalten wurde, muss daraus geschlossen werden, dass eine solche Kondensationsfähigkeit beim Phen-1,5-cycloheptadien nicht vorliegt.

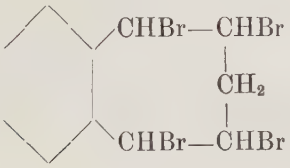
---

1) Ber. 34, 3249.

2) Ber. 33, 851.

Einwirkung von Brom auf Phen-1,5-cycloheptadien:

Phen-1,2,4,5-tetrabromcycloheptan.



Beim Eintropfen einer Chloroformlösung von trockenem Brom in eine Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs tritt momentan unter Erwärmung der Flüssigkeit Entfärbung des Broms ein, wird das letztere nicht mehr entfärbt, dann lässt man stehen, um das Chloroform zur Verdunstung zu bringen. Der entstandene feste Körper wird abfiltriert.

Er krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln, ist schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Benzol, sein Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Bei der Analyse erwies er sich als Phen-1,2,4,5-tetrabromcycloheptan.

0,1137 g exsikkatortrockne Substanz gaben 0,1221 g CO_2 und 0,0246 g H_2O.

0,1622 g gaben 0,2648 g BrAg.

Berechnet auf $C_{11}H_{10}Br_4$:	Gefunden:
C = 28,57 %	C = 28,78 %
H = 2,17 „	H = 2,38 „
Br = 69,28 „	Br = 69,47 „

Ueberführung des Kohlenwasserstoffs in das Dibromid.

Lässt man reinen Kohlenwasserstoff mit Bromwasserstoff-Eisessig 24 Stunden unter gleichzeitiger guter

Kühlung und anfänglichem öfteren Umschütteln stehen, so scheidet sich ein farbloser Körper in feinen Nadeln ab, der den Schmelzpunkt des Dibromids von 124—125° aufweist.

Analyse:

0,1110 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,1380 g Bromsilber.

Berechnet auf $C_{11}H_{12}Br_2$:	Gefunden:
Br = 52,63 %	Br = 52,88 %

Oxydation des Phen-1,5-cykloheptadiens mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

1 g reiner Kohlenwasserstoff wurde mit 75 ccm 8proc. Kaliumpermanganatlösung unter Zusatz von zwei Tropfen Sodalösung mehrere Tage stehen gelassen. Nach dem Abfiltrieren und Auskochen des Braunsteins wurde ausgeäthert, um etwa nicht oxydierten Kohlenwasserstoff zu entfernen, und nach dem darauffolgenden Ansäuern wieder ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb ein farbloser Körper, mit dem, da die Vermutung nahe lag, dass er aus einem Gemisch mehrerer Säuren bestehe, folgende Operationen vorgenommen wurden:

Zur Prüfung auf Phtalonsäure[1]) wurde ein kleiner Teil mit conc. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol geschüttelt:

Es trat die für Phtalonsäure charakteristische Rotfärbung ein; beim Erwärmen eines weiteren Teils mit salzsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade schieden sich gelbe Nädelchen ab, die den Schmelzpunkt 214 bis 215° der Phenylhydrazinverbindung der Phtalonsäure aufwiesen. Die letztere hatte sich jedoch nur in ge-

1) Vgl. R. Henriques, Ber. 21, 1608 ff.; Gräbe und Trümpy, Ber. 31, 370.

ringem Grade gebildet, dafür sprach die schwere Löslichkeit des Gemisches der Säuren in Wasser und die beim Behandeln derselben mit Kaliumpermanganatlösung und Schwefelsäure eintretende, nur ganz schwache Gasentwicklung; vorwiegend war Phtalsäure entstanden; um dieselbe in einem für die Analyse genügend reinen Zustande zu erhalten, wurde das Gemisch mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt und der nach dem Ausäthern und Verdampfen des Aethers zurückbleibende, die Fluoresceïnreaktion gebende farblose Körper aus Wasser umkrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 196 - 199° der Phtalsäure,[1]) beim Erhitzen über denselben fand Gasentwicklung statt, bei nachherigem Abkühlen erstarrte er zu einem Körper, dessen Schmelzpunkt von 128° identisch war mit demjenigen des Phtalsäureanhydrids.

Die Analyse lieferte auf Phtalsäure stimmende Zahlen:

0,1038 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,2204 g CO_2 und 0,0320 g H_2O.

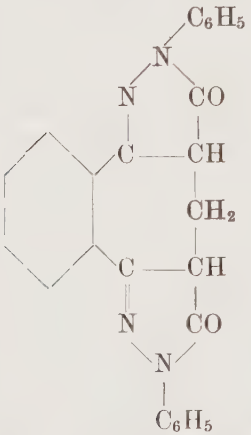
Berechnet auf $C_8H_6O_4$:	Gefunden:
C = 57,83 %	C = 57,80 %
H = 3,61 „	H = 3,45 „

Ausser Phtalonsäure und Phtalsäure konnte noch qualitativ Oxalsäure nachgewiesen werden.

Die letzten Aetherauszüge der die Säuren enthaltenden schwefelsauren Flüssigkeit hinterliessen nach dem Verdampfen des Aethers eine kleine Menge eines Körpers, der beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Kaliumpermanganatlösung Kohlendioxyd entwickelte, obwohl die Reaktion auf Phtalonsäure mit conc. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol nicht mehr eintrat, und als nach dem Entfernen der Schwefelsäure Calciumacetatlösung hinzugegeben wurde, bildete sich ein in Essigsäure unlöslicher weisser Niederschlag.

1) Vgl. Buchner, Ber. 34, 995.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalylglutarsäureester.



Eine alkoholische oder besser Eisessiglösung des Esters wird mit der berechneten Menge (2 Moleküle) essigsaurer Phenylhydrazinlösung versetzt; sofort scheidet sich ein gelbliches Pulver ab; um die Abscheidung desselben vollständig zu machen, wird noch ca. $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt.

Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, konnte der Körper nicht umkrystallisiert werden; er löst sich in conc. Schwefelsäure und fällt beim Zusatz von Wasser zu dieser Lösung wieder aus. Mit Eisenchlorid gibt er keine Färbung. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Die Analyse des ausserordentlich schwer verbrennbaren Körpers ergab Zahlen, die, wenn auch nicht ganz genau stimmend, an dem Vorliegen eines Dipyrazolonderivates keinen Zweifel lassen; zum Vergleiche seien die auf das Diphenylhydrazon berechneten Zahlen daneben gestellt:

0,1806 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,0777 g H_2O und 0,4853 g CO_2.

0,1449 g gaben 16,8 ccm N (15°, 706 mm).

Berechnet auf $C_{25}H_{18}O_2N_4$:

C = 73,89 %
H = 4,43 „
N = 13,79 „

Berechnet auf $C_{29}H_{30}O_4N_4$ (Diphenylhydrazon):

C = 69,88 %
H = 6,02 „
N = 11,24 „

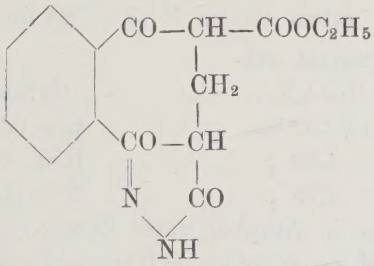
Gefunden:

C = 73,30 %
H = 4,82 „
N = 12,82 „

Versuche, das Monopyrazolon darzustellen, hatten keinen Erfolg.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalylglutarsäureester:

Monopyrazolon des Phtalylglutarsäureesters.



Zu der alkoholischen Lösung des Esters wird die berechnete Menge (1 Molekül) ca. 60proc. Hydrazinhydrates und etwas Eisessig gegeben; dann lässt man 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen oder erwärmt eine Stunde auf dem Wasserbade, giesst hierauf in viel Wasser und filtriert von dem ausgeschiedenen farblosen Körper ab. Die Substanz ist leicht löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, unlöslich in Wasser.

Der aus mit Wasser verdünntem Eisessig in farblosen Nadeln krystallisierende Körper löst sich in Natronlauge und conc. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe; Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung eine rotbraune Färbung; sein Schmelzpunkt liegt bei 210—211°.

Beim Trocknen bei 120° verliert das Monopyrazolon ein Molekül Wasser und färbt sich dabei rötlich.

0,4020 g Substanz verloren 0,0240 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 5{,}92\ \%$	$= 5{,}97\ \%$

Analyse:

I. 0,1429 g vacuumtrockne Substanz gaben 0,3122 g CO_2 und 0,0694 g H_2O.

Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_4N_2 + H_2O$:	Gefunden:
$C = 59{,}21\ \%$	$C = 59{,}60\ \%$
$H = 5{,}29$ „	$H = 5{,}43$ „

II. 0,1634 g bei 120° getrocknete Substanz gaben 0,3776 g CO_2 und 0,0740 g H_2O.

0,1140 g gaben 10 ccm N (9°, 723 mm).

Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
$C = 62{,}93\ \%$	$C = 63{,}03\ \%$
$H = 4{,}89$ „	$H = 5{,}02$ „
$N = 9{,}79$ „	$N = 10{,}15$ „

Wird das in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig gelöste Monopyrazolon mit Hydrazinhydrat (1 Molekül) auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, dann scheidet sich beim Giessen in viel Wasser ein neuer Körper ab, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt, der im übrigen aber abgesehen von seiner schwereren Löslichkeit dieselben Eigenschaften aufweist wie das Monopyrazolon; da dieses vermutliche Dipyrazolon nicht leicht rein zu erhalten ist, wurde von einer Analyse desselben abgesehen.